



PATENT  
Attorney Docket No. 7906.0019

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of: )  
ISAO MATSUI )  
Application No.: 10/695,788 ) Group Art Unit: 1754  
Filed: October 30, 2003 ) Examiner: Unknown  
For: PARTICLE PRODUCING METHOD )  
AND PARTICLE PRODUCING )  
APPARATUS )

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

**CLAIM FOR PRIORITY**

Sir:

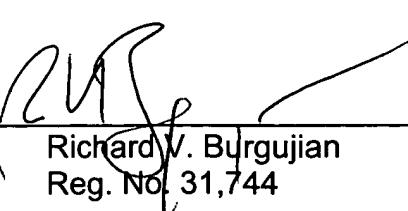
Under the provisions of Section 119 of 35 U.S.C., Applicant hereby claims the benefit of the filing date of Japanese Patent Application Number 2003-037587, filed February 17, 2003, for the above identified United States patent application.

In support of Applicant's claim for priority, a certified copy of the priority application is filed herewith.

Respectfully submitted,

FINNEGAN, HENDERSON, FARABOW,  
GARRETT & DUNNER, L.L.P.

Dated: 3/31/04

By:   
Richard V. Burgujian  
Reg. No. 31,744

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 2月17日  
Date of Application:

出願番号 特願2003-037587  
Application Numbr

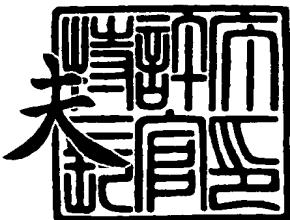
[ST. 10/C] : [JP 2003-037587]

出願人 株式会社東芝  
Applicant(s):

2003年 7月18日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願  
【整理番号】 13B0310151  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 B22F 1/00  
【発明の名称】 粒子製造方法および粒子製造装置  
【請求項の数】 6  
【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝  
研究開発センター内

【氏名】 松井 功

【特許出願人】

【識別番号】 000003078

【氏名又は名称】 株式会社 東芝

【代理人】

【識別番号】 100083161

【弁理士】

【氏名又は名称】 外川 英明

【電話番号】 (03)3457-2512

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010261

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 粒子製造方法および粒子製造装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

反応容器にキャリアガスを導入し、  
前記反応容器内を加熱し、  
前記反応容器に原料ガスと反応抑制剤発生ガスを導入する  
ことを特徴とする粒子製造方法。

【請求項 2】

前記原料ガスは、前記反応容器内で熱分解反応により粒子を生成し、  
前記反応抑制剤発生ガスは、前記粒子を触媒として、前記熱分解反応を阻害する  
阻害成分を発生させることを特徴とする請求項 1 記載の粒子製造方法。

【請求項 3】

前記反応抑制剤発生ガスは、水素と二酸化炭素であることを特徴とする請求項 1  
記載の粒子製造方法。

【請求項 4】

前記反応容器に導入する前記反応抑制剤発生ガスの量により、粒子径を制御する  
ことを特徴とする請求項 1 記載の粒子製造方法。

【請求項 5】

反応容器と、  
前記反応容器の一端側から、原料ガス及び反応抑制剤発生ガス及びキャリアガス  
を前記反応容器に導入する導入部と、  
前記反応容器の外壁に設けられたヒータと、  
前記反応容器の他端側から、前記キャリアガス及び生成粒子を排出する排出部と  
、  
前記排出部から排出された前記生成粒子を冷却するクーラと、  
前記クーラから前記生成粒子を貯蔵する保存部と  
を備えることを特徴とする粒子製造装置。

【請求項 6】

前記反応抑制剤発生ガスは、水素と二酸化炭素であることを特徴とする請求項5記載の粒子製造装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、粒子製造方法および粒子製造装置に係り、特に気相反応を用いて気相中で粒子を調製する粒子製造方法および粒子製造装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

ナノメートルサイズの粒子は比表面積（単位体積あたりの表面積）が大きく、量子サイズ効果など従来にない機能を有し、新しい形態の物質として近年注目されつつある。このナノメートルサイズの粒子は、粒子の種類によって、触媒、電池電極、可視光LED素子やディスプレイの蛍光体などに応用されている。

【0003】

粒子を製造する方法、粒子サイズを制御する方法として、例えば、特許文献1がある。

【0004】

これは、反応容器に原料ガス導入部と、表面付着物導入部とを別個に備える構成である。反応容器内に原料ガスとキャリアガスを流しながら、粒子を成長させながら、原料ガス導入部の反対側から生成された粒子を収集する。

【0005】

粒子は、キャリアガスに乗って、反応容器内を移動しながら成長する。

【0006】

所望の大きさの粒子を得る方法としては、収集した粒子をフィルタなどで篩い分けしてもよいが、粒子表面に表面付着物を吹きつけて、成長を強制的に止めても良い。このため、反応容器の横に、表面付着物導入部を設けている。

【0007】

【特許文献1】

特開2001-261335公報

**【0008】****【発明が解決しようとする課題】**

上述のような構成をした従来の粒子製造装置では、粒子の成長中のどこで表面付着物を導入するかによって粒子サイズを制御していたので、所定の大きさを有した粒子を得るためには、原料ガス導入口とは異なる表面付着物導入部を必要とした。

**【0009】**

さらに、大きさの異なる粒子を製造するためには、表面付着物導入口を移動させなければならなかった。あるいは、複数の表面付着物導入口を設けておく必要があった。

**【0010】**

また、表面付着物導入口を移動させても、反応容器内のガスの流速が異なっており、所望の大きさのみの微粒を得る事は困難であった。生成粒子の大きさを制御することは、所望の大きさ以外の粒子はフィルタなどで取り除くことになるので、製造効率に大きく影響する。

**【0011】****【課題を解決するための手段】**

本発明の実施形態は、反応容器にキャリアガスを導入し、前記反応容器内を加熱し、前記反応容器に原料ガスと反応抑制剤発生ガスを導入することを特徴とする粒子製造方法である。

**【0012】**

前記原料ガスは、前記反応容器内で熱分解反応により粒子を生成し、前記反応抑制剤発生ガスは、前記粒子を触媒として、前記熱分解反応を阻害する阻害成分を発生させるものであっても良い。

**【0013】**

前記反応抑制剤発生ガスは、水素と二酸化炭素であってもよい。

**【0014】**

前記反応容器に導入する前記反応抑制剤発生ガスの量により、粒子径を制御するものであってもよい。

**【0015】**

また、本発明の実施形態は、反応容器と、前記反応容器の一端側から、原料ガス及び反応抑制剤発生ガス及びキャリアガスを前記反応容器に導入する導入部と、前記反応容器の外壁に設けられたヒータと、前記反応容器の他端側から、前記キャリアガス及び生成粒子を排出する排出部と、前記排出部から排出された前記生成粒子を冷却するクーラと、前記クーラから前記生成粒子を貯蔵する保存部とを備えることを特徴とする粒子製造装置である。

**【0016】**

ここで、前記反応抑制剤発生ガスは、水素と二酸化炭素であってもよい。

**【0017】****【発明の実施の形態】**

以下、図面を参照しながら本発明の実施の形態を説明する。

**(実施形態1)**

図1は、第1の実施の形態を示す構成図である。

**【0018】**

本粒子製造装置は、反応容器1の一端にガスを導入するガス導入部2が設けられている。

**【0019】**

ここでは、反応容器1に導入されるガスは、原料ガス21、反応抑制剤発生ガス22、及びキャリアガス4である。なお、図1においては、これらのガスを混合して反応容器1に導入する例を示したが、反応容器の一端側に別々に導入口を設けることも可能である。

**【0020】**

反応容器1の外壁には、励起手段となるヒータ5が設けられている。ヒータ5は、反応容器1内を化学反応がおこる温度に加熱し、保持する。この設置位置は、好ましくは反応容器1の中央部近傍の外壁にのみ設けることが好ましい。中央よりも上流側に設けないのは、反応容器1の入口付近で化学反応がおこると、ガス導入部2等の導入部の入口付近に反応生成物が付着し、入口を塞ぐ可能性があるためである。また、下流側に設けないのは、生成された粒子が必要以上の大き

さになるような粒子成長をさせないためである。無論、中央部近傍は、中央のみを意味するものではなく、反応を促進するうえで好ましいように設定する。

#### 【0021】

反応容器1のガス導入部2とは反対側端には排出部6が設けられている。

#### 【0022】

さらに、排出部6から排出される生成粒子とキャリアガスとはクーラ7に導かれ、保存部8に貯蔵される。保存部8には、貯蔵された粒子が凝集しないように、内部に水もしくはエタノールもしくはメタノールなどの溶媒が溜められており、この溶媒中に粒子が吹き込まれる。

#### 【0023】

図示はしないが、保存部8に貯蔵された粒子を含む溶媒から液体成分や表面付着物を取り除くヒータとが付加されていることもある。

#### 【0024】

キャリアガス4は、窒素などの不活性ガスを用いる。

#### 【0025】

ここでは、原料ガス21と反応抑制剤発生ガス22は、反応容器1に導入する前に混合する。この混合ガスにキャリアガスをさらに混合して、反応容器1に導入される。また、キャリアガスは、原料ガス21と反応抑制剤発生ガス22との混合ガスとは別の導入口から反応容器1に導入することも可能である。

#### 【0026】

原料ガスは、Fe(CO)<sub>5</sub>である。

#### 【0027】

反応抑制剤発生ガスは、水素と二酸化炭素である。

#### 【0028】

次に、粒子の生成方法を説明する。

#### 【0029】

(1) キャリアガス4反応容器1に導入し、ガス導入部2から排出部6への安定した気流を作る。反応容器1内の気圧は約101.3 kPa (760 torr)とする。

## 【0030】

(2) ヒータ5により、反応容器1内の温度を約600～700℃になるよう加熱する。クーラ7内の温度は室温程度、気圧は約101.3 kPa (760 torr) と設定する。

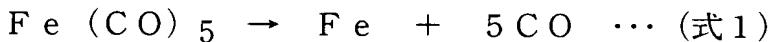
## 【0031】

(3) 原料ガス21と反応抑制剤発生ガス22の混合ガスがガス導入部2から反応容器1に導入される。原料ガス21と反応抑制剤発生ガス22の導入口を別個に設け、原料ガス21の導入とほぼ同時に反応抑制剤発生ガス22を導入しても良い。また、キャリアガス4の導入口を混合ガスの導入口と別に設けても良い。

## 【0032】

(4) 反応容器1内では、以下に示す熱分解反応(式1)が起こる。なお、化学反応はヒータ5によって約600～700℃に加熱された領域(以下、反応領域と呼ぶ)でおこる。

## 【0033】

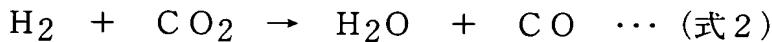


化学反応(式1)により、原料ガス21からFe粒子が得られる。その平均径は数nm程度である。

## 【0034】

また、反応抑制剤生成ガス22として、水素、二酸化炭素が導入される。これらは、化学反応(式2)を起こす。

## 【0035】



この反応によりCOが生成される。これは、水性ガス反応と呼ばれ、鉄などを触媒として進行することが知られている。

## 【0036】

ところで、化学反応(式1)には、逆反応(式3)がある。

## 【0037】



したがって、COが存在すると、化学反応（式3）も同時に起こり、この化学反応はCO濃度が高いほど進行する。つまり、CO濃度が高いほど化学反応（式1）の進行が阻害されることを示す。

#### 【0038】

すなわち、反応（式1）により、原料ガス21からFeが生成されると同時に、反応（式2）により、反応抑制剤生成ガス22から水と熱分解反応阻害成分であるCOが発生する。反応（式1）が進み、Feが生成されると、そのFeが触媒となり、今度は反応（式3）を進行させ、反応（式1）の進行が抑えられるのである。

#### 【0039】

このようにして、反応容器1内で、キャリアガスの流れとともに、原料ガス、Fe粒子、CO、水などの生成物が排出部6へと導かれる。

#### 【0040】

（5）反応容器1から排出されたFe粒子を含むキャリアガスは数百度であるため、クーラ7に導入されて、室温程度にまで冷却される。

#### 【0041】

（6）冷却された粒子を含んだキャリアガスは、保存部8内部に溜められている溶媒中に導入される。溶媒を通過する際に、溶媒中にFe粒子は溶け込み、キャリアガスだけが保存部8外部の大気中に放出される。

#### 【0042】

（7）Fe粒子は、溶媒中に溶け込んだ状態で保存される。ここで、Fe粒子が必要な場合には、保存部8から溶媒を所望量汲み出して、溶媒をヒータにより加熱し、溶媒成分を蒸発させて溶質となるFe粒子のみを析出させる。

#### 【0043】

図2に、本実施形態により粒子を作成した例を示す。ここで、横軸は得られたFe粒子の粒子径を表し、縦軸は収集された粒子の粒子数を表す。

#### 【0044】

合成した粒子の分布31は、原料であるFe(CO)<sub>5</sub>の流量を1sccmとし、水素、二酸化炭素をそれぞれ50sccm供給した場合である。また、粒子

の分布32は、原料であるFe(CO)<sub>5</sub>の流量を1sccmとし水素、二酸化炭素をそれぞれ10sccm供給した場合を表す。

#### 【0045】

図に示したように、反応容器1に導入する原料ガス21と反応抑制剤発生ガス22との比を変えて、2つの条件で合成した結果、粒子分布にピーク31とピーク32が得られた。ピーク31は粒子径の小さいものであり、ピーク32は、それよりも大きなものである。両方とも、所定の粒子径を中心にして、極めて狭い粒子径の分布を示している。即ち、得られたFe粒子は、その粒子径が良くそろっていることがわかる。

#### 【0046】

また、原料ガス21と反応抑制剤発生ガス22との比を変えることにより、得られる粒子径を制御することが可能である。つまり、供給する反応抑制剤発生ガスの濃度を高くすることで粒子径を小さく、低くすることで粒子径を大きくすることができる。

#### 【0047】

一方、従来方法では、粒子径が幅広く分布している。

#### 【0048】

以上述べたように、反応抑制剤発生ガスを原料ガスとともに導入することにより、粒子径が小さく、分布の少ない粒子を合成できる。また、廃棄する粒子がないので、原料ガスの利用効率を向上させることができる。

#### (実施形態2)

本実施形態は、Co粒子を合成するものである。

#### 【0049】

ここでも、第1の実施形態と同様の粒子製造装置を用いることができる。

#### 【0050】

原料ガスは、Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>である。

#### 【0051】

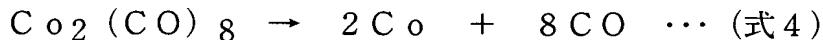
反応抑制剤発生ガスは、水素と二酸化炭素である。

#### 【0052】

キャリアガスは、不活性ガスを用いることができるが、ここでは窒素である。

### 【0053】

原料ガスは反応炉内1で加熱され、



の反応が起こる。その結果、Co粒子が得られる。その平均径は数nm程度である。

### 【0054】

反応（式4）には、逆反応があり、



であらわされる。この反応は、CO濃度が高いほど進行する。つまりCO濃度が高いほど反応（式4）の進行が阻害され、結果的にCo粒子の生成を抑制する。

### 【0055】

ここでも、反応（式2）により、反応抑制剤発生ガスから、Coを触媒として、COが生成される。したがって、Coが反応（式4）により生成されると、それに伴って、反応（式2）によるCO生成反応も進み、反応（式5）による成長抑制反応が働くことになる。

### 【0056】

このようにして、Co粒子をより狭い粒径分布で合成することができ、また、粒径の制御が容易にできる。

（実施形態3）

本実施形態は、Ni粒子を合成するものである。

### 【0057】

ここでも、第1の実施形態と同様の粒子製造装置を用いることができる。

### 【0058】

原料ガスは、Ni(CO)<sub>4</sub>である。

### 【0059】

反応用製剤発生ガスは、水素と二酸化炭素である。

### 【0060】

キャリアガスは、ここでは窒素を用いる。

## 【0061】

原料ガスは、反応炉内1で加熱され、



の反応が起こる。その結果、Ni粒子が得られる。その平均径は数nm程度である。

## 【0062】

反応（式6）には、逆反応があり、



であらわされる。この反応はCO濃度が高いほど進行する。つまりCO濃度が高いほど反応（式6）の進行が阻害され、結果的にNi粒子の生成を抑制する。

## 【0063】

ここでも、反応（式2）により、Niを触媒として、COが生成される。したがって、Niが反応（式6）により生成されると、それに伴って、反応（式2）によるCO生成反応も進み、反応（式7）による成長抑制反応が働くことになる。

## 【0064】

このようにして、Ni粒子をより狭い粒径分布で合成することができ、また、粒径の制御が容易にできる。

## 【0065】

## 【発明の効果】

以上述べたような本発明によれば、粒子の粒子径を制御して、粒子の製造を容易にできる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【図1】

粒子製造装置の実施の形態を示す概略構成図。

## 【図2】

実施形態により生成した粒子の粒径分布を示す図。

## 【符号の説明】

1 反応容器

2 ガス導入部

5 ヒータ

6 排出部

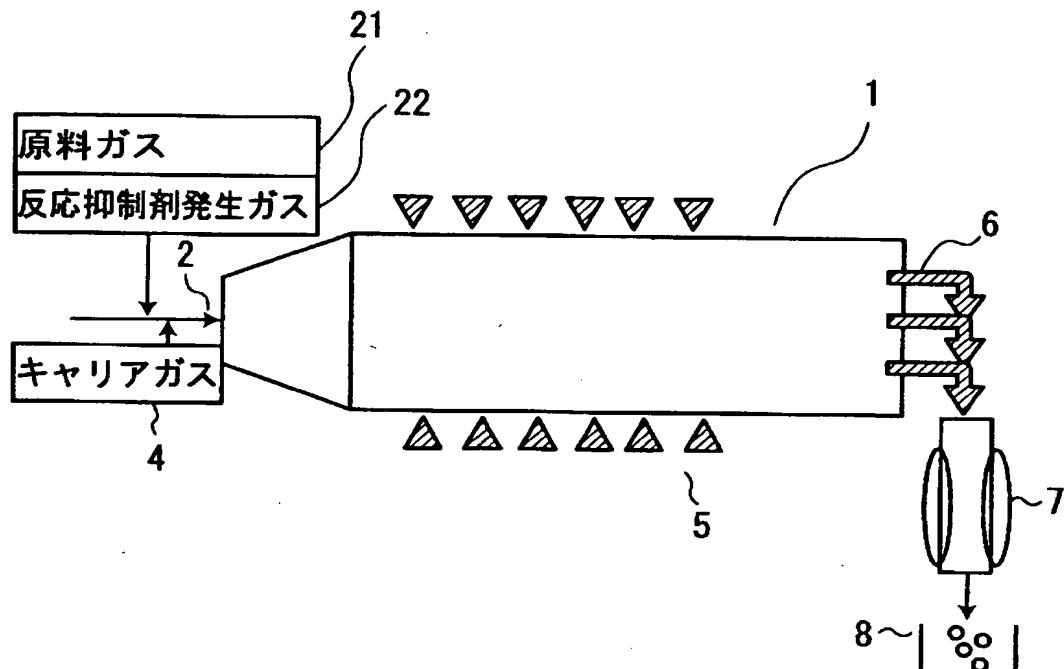
7 クーラ

8 保存部

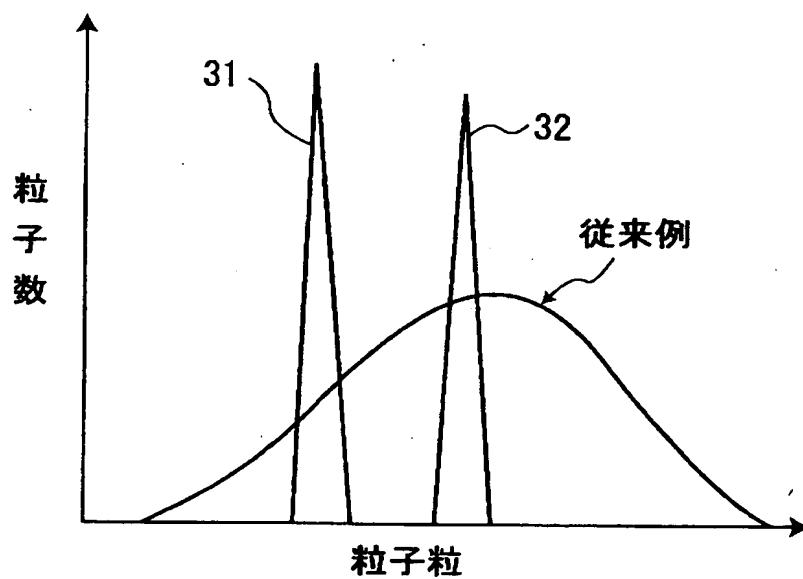
【書類名】

図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

反応容器内で、粒子径の均一な粒子を製造する。

【解決手段】

本発明の実施形態に係る粒子製造装置は、反応容器1と、原料ガスと反応抑制剤発生ガスを導入するガス導入部2と、反応容器1にキャリアガスを導入する不活性ガス導入部と、反応容器1に設けられるヒータ5と、排出部6とを備え、粒子の生成反応とその逆反応を用いて、粒子の成長を制御する。

【選択図】 図 1

## 認定・付加情報

特許出願の番号 特願2003-037587  
受付番号 50300243393  
書類名 特許願  
担当官 第五担当上席 0094  
作成日 平成15年 2月18日

## &lt;認定情報・付加情報&gt;

【提出日】 平成15年 2月17日

次頁無

出証特2003-3057504

特願2003-037587

出願人履歴情報

識別番号 [000003078]

1. 変更年月日 2001年 7月 2日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 東京都港区芝浦一丁目1番1号  
氏 名 株式会社東芝
2. 変更年月日 2003年 5月 9日  
[変更理由] 名称変更  
住 所 住所変更  
氏 名 東京都港区芝浦一丁目1番1号  
株式会社東芝